

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-115355

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 101/00  
//C 08 L 101/00  
53/02 )

識別記号

庁内整理番号  
6911-4J

⑬ 公開 昭和56年(1981)9月10日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑭ 熱可塑性重合体組成物

⑮ 特 願 昭55-17216

⑯ 出 願 昭55(1980)2月16日

⑰ 発 明 者 白木利典  
川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

⑱ 発 明 者 齊藤章  
川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 家森明夫  
川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

⑳ 発 明 者 森田英夫  
川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

㉑ 出 願 人 旭化成工業株式会社  
大阪市北区堂島浜1丁目2番6  
号

㉒ 代 理 人 弁理士 青木朗 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性重合体組成物

2. 特許請求の範囲

1. (i) ポリオキシメチレン系重合体、ポリカーボネート系重合体又はその改質物、ポリスルホン系重合体又はその改質物、ニトリル系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体又はその改質物並びにポリアリーレンスルフィド系重合体又はその改質物のうちから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性重合体100重量部と、

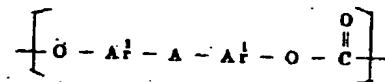
(ii) ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とから成るブロック共重合体に、ジカルボン酸基又はその誘導体基を含む分子単位を結合せしめてなる変性ブロック共重合体1重量部以上100重量部未満から成る熱可塑性重合体組成物。

2. 成分(ii)の変性ブロック共重合体が、そのジカルボン酸基又はその誘導体基を架橋位置として、1価、2価又は3価の金属イオンのうちのいずれか1種又は2種以上がイオン性架橋したイオン性

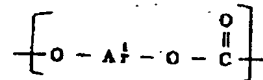
架橋物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 成分(i)のポリオキシメチレン系重合体が、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンの重合によって製造されたホモ重合体、又は前記モノマーを主成分とする共重合体である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

4. 成分(i)のポリカーボネート系重合体が、一般式



又は



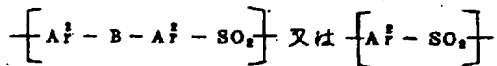
(上式において、 $\text{Ar}^1$ はフェニレン基又はアルキル基、置換アルキル基、フルコキシ基、ハロゲンもしくはニトロ基で置換されたフェニレン基を表わし、 $\text{A}$ はアルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、シクロアルキリデン基、硫黄、酸素、スルホ

キシド基又はスルホン基を示す。)

の構造単位を有する芳香族ポリカーボネートである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

5. 成分(i)のポリカーボネート系重合体改質物が、特許請求の範囲第4項記載の芳香族ポリカーボネートとステレン系重合体とから成る混合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

6. 成分(i)のポリスルホン系重合体が、一般式



(上式において、 $A^{\frac{1}{2}}$ はフェニレン基を表わし、 $B$ は酸素、硫黄または芳香族ジオール残基を示す。)

の構造単位を有する熱可塑性ポリスルホンである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

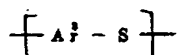
7. 成分(i)のポリスルホン系重合体改質物が、特許請求の範囲第6項記載の熱可塑性ポリスルホンとステレン系重合体とから成る混合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

(上式において、 $R^1, R^2$ は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、置換アルキル基又はハロゲンを示す。)

の構造単位を有するポリフェニレンエーテル重合体に、ステレン系化合物をグラフト重合したポリフェニレンエーテルグラフト共重合体である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

11. 成分(i)のポリフェニレンエーテル系重合体改質物が、特許請求の範囲第9項記載のフェニレンエーテル重合体又は特許請求の範囲第10項記載のポリフェニレンエーテルグラフト共重合体と、ステレン系重合体とから成る混合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

12. 成分(i)のポリアリーレンスルフィド系重合体が、一般式

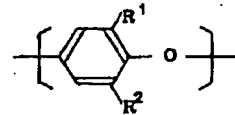


(上式において、 $A^{\frac{1}{2}}$ はフェニレン基又はアルキル基もしくは置換アルキル基で置換されたフェニレン基を示す。)

の構造単位を有するアリーレンスルフィド重合体

8. 成分(i)のニトリル系重合体が、50重量%以上の $\alpha, \beta$ -オレフィン系不飽和モノニトリルを構成モノマーとして合成された熱可塑性ホモ重合体および/又は共重合体である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

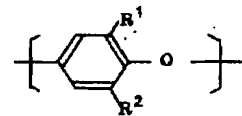
9. 成分(i)のポリフェニレンエーテル系重合体が、一般式



(上式において、 $R^1, R^2$ は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、置換アルキル基又はハロゲンを示す。)

の構造単位を有するフェニレンエーテル重合体である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

10. 成分(i)のポリフェニレンエーテル系重合体が、一般式



以下余白

又は共重合体である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

13. 成分(i)のポリアリーレンスルフィド系重合体改質物が、特許請求の範囲第12項記載のアリーレンスルフィド重合体又は共重合体とステレン系重合体とから成る混合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

14. ステレン系重合体が、ポリステレン、又はステレンを50重量%以上含有する耐衝撃性ゴム変性ステレン重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレン共重合体、メタクリル酸エステル-ブタジエン-ステレン共重合体およびこれらの任意の混合物である特許請求の範囲第5項、第7項、第11項又は第13項記載の組成物。

15. 成分(ii)の変性ブロック共重合体が、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックを1個以上と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを1個以上とを含有するブロック共重合体の変性体である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

16. 変性ブロック共重合体が、ビニル芳香族化合物の含有量5～95重量%であるブロック共重合体の変性体である特許請求の範囲第15項記載の組成物。

17. 変性ブロック共重合体のビニル芳香族化合物の含有量が10重量%以上60重量%未満であるブロック共重合体の変性体である特許請求の範囲第16項記載の組成物。

18. 変性ブロック共重合体が、ビニル芳香族化合物の含有量60～90重量%であるブロック共重合体の変性体である特許請求の範囲第16項記載の組成物。

19. 成分(ii)の変性ブロック共重合体が、ジカルボン酸基又はその誘導体基を含む分子単位をブロック共重合体100重量部あたり0.05～20重量部含有している変性ブロック共重合体である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

20. 成分(i)の変性ブロック共重合体が、ブロック共重合体に不飽和ジカルボン酸又はその誘導体が付加した変性ブロック共重合体である特許請求

うちのいずれか1種又は2種以上の混合物により架橋されたイオン性架橋物である特許請求の範囲第24項記載の組成物。

26. 成分(i)と成分(ii)の合計量100重量部に対して、ガラス繊維を150重量部以下の量で配合して成る特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

27. 成分(i)100重量部に対して、熱可塑性ポリアミドおよび/又は熱可塑性ポリエステルを100重量部以下の量で配合して成る特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

28. 前記組成物が塗装された成形品の形状をしたものである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐衝撃性、耐界面剥離性及び塗装性に優れた新規な熱可塑性重合体組成物に関し、更に詳しくは、ジカルボン酸又はその誘導体によって変性されたビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体又はそのイオン性架橋物と、

の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

21. 変性ブロック共重合体が、ブロック共重合体を溶解させた状態で、ラジカル開始剤の不存在下不飽和ジカルボン酸又はその誘導体を反応させて得た変性ブロック共重合体である特許請求の範囲第20項記載の組成物。

22. 不飽和ジカルボン酸又はその誘導体が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその誘導体である特許請求の範囲第20項又は第21項記載の組成物。

23.  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその誘導体が、マレイン酸、フマル酸又は無水マレイン酸である特許請求の範囲第22項記載の組成物。

24. 成分(ii)のイオン性架橋物が、周期律表第I族、第II族及び第III族の金属イオンのうちのいずれか1種又は2種以上の混合物により架橋されたイオン性架橋物である特許請求の範囲第2項記載の組成物。

25. イオン性架橋物が、ナトリウム化合物、カリウム化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、亜鉛化合物およびアルミニウム化合物の

ポリオキシメチレン系重合体、ポリカーボネート系重合体又はその改質物、ポリスルホン系重合体又はその改質物、ニトリル系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体又はその改質物並びにポリアリーレンスルフィド系重合体又はその改質物のうちいずれか1種又は2種以上の混合物から成る熱可塑性重合体とから構成される成形品用途に好適な重合体組成物に関する。

周知の如く、ポリオキシメチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、ニトリル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂及びポリアリーレンスルフィド樹脂は一般にエンジニアリング樹脂と呼ばれ、高度の機械的特性、耐熱性、耐久性などが要求される機械部品や電気部品などの用途に金属の代替材料として広く利用されている。特に最近では、省エネルギー対策の一環として自動車の燃費向上のため自動車本体の軽量化が推進されており、かかる分野において上記のエンジニアリング樹脂は有効な素材として注目されている。

しかしながら、このように優れた特性を有する

エンジニアリング樹脂にも、その特長を生かして利用される用途分野に別の面で要求される特性を十分に満たし得ない、いくつかの欠点があった。

例えば、ポリオキシメチレン樹脂やニトリル樹脂は引張り強さ、曲げ強さ、弾性率が非常に大きく、極めて強靱な成形品をつくり、耐溶剤性に優れるという利点を有する反面、塗装性に劣り、外装用素材としての利用が制限されている。又、ポリカーボネートは機械的強さが非常に強く、衝撃強さも非常に大きな値を示すが、それ自身では塗装特性がやや劣るという欠点をもっている。更に、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂及びポリアリーレンスルフィド樹脂は耐熱性が良く、機械的強度も強いが耐衝撃性に劣るという欠点をもっている。これらの欠点を改良する試みも種々行なわれており、例えばポリフェニレンエーテル樹脂においてはゴム変性耐衝撃性ポリスチレンやスチレンとブタジエンから成るブロック共重合体を配合して耐衝撃性を改良することが試みられている。この様な改良方法により上記欠点はか

ロック共重合体、又は該変性ブロック共重合体と、1価、2価および3価の金属イオンのうちのいずれか1種又は2種以上の混合物とのイオン性架橋物1重量部以上100重量部未満から成る。

一般に、異種の重合体は相互に混和性がなく、溶融混練等により強制的に混和した場合にも、その相互の界面における付着性が悪い。そのため、その混合物中の異種重合体界面は外部の衝撃に対して非常に弱く、ここにきずやクラックを生じて容易に混合物全体の破壊に至る。異種重合体の混合物の機械的強度や耐衝撃強度を向上させる上で、この異種重合体界面の付着性を向上させることは重要な因子であり、この特性を向上させる手段として相互の重合体に親和性のある添加剤を更に配合することがよく行なわれている。しかしながら本発明においては、かかる特別な添加剤を用いなくても成分(i)と成分(ii)はその界面が強固な付着性を示し、その結果耐衝撃性に優れた組成物が得られる。本発明において成分(i)と成分(ii)の界面の付着性が大きいのは、我々が先きに出願した特

なり改良されているものの、さらに耐衝撃性改良効果の大きい改質剤が要求されている。

本発明者らは、かかる問題点を解決すべく鋭意検討した結果、ジカルボン酸類によって変性されたビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体又はそのイオン性架橋物を前記のエンジニアリング樹脂に配合することによりその目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の熱可塑性重合体組成物は、

(i) ポリオキシメチレン系重合体、ポリカーボネート系重合体又はその改質物、ポリスルホン系重合体又はその改質物、ニトリル系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体又はその改質物並びにポリアリーレンスルフィド系重合体又はその改質物のうちいずれか1種又は2種以上の混合物から成る熱可塑性重合体100重量部と、

(ii) ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とから成るブロック共重合体(以下、単にブロック共重合体という)に、ジカルボン酸基又はその誘導体基を含む分子単位を結合せしめて成る変性ブ

特開昭53-99102号(昭和53年8月16日出願)の明細書に示した様に、成分(ii)が異種材料に対して極めて接着性が良好なのと同じ現象が発現されているためと考えられる。従って、本発明においては成分(i)が異種重合体の混合物であっても成分(ii)がそれらのバインダーとしての作用をして、全体が密接に一体化された耐相間剝離性の改善された組成物が得られる。

また、成分(ii)は塗装材料に対する付着性改良効果が大きく、塗装した場合強固に付着した塗膜が形成できる。

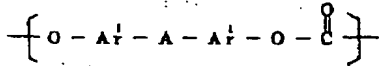
更に、成分(ii)として変性ブロック共重合体のイオン性架橋物を用いた本発明の組成物は、光沢に優れるという利点も有する。

本発明の組成物は、上記の如き物理特性や外観特性に優れ、成形品用途に好適な組成物と云える。

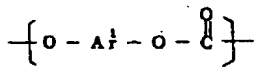
本発明に用いられる成分(i)は前述の重合体群のいずれかから成るが、このうちポリオキシメチレン系重合体の例には、ホルムアルデヒド又はトリオキサンの重合によって製造されたホモ重合体、

成いは前記モノマーを主成分とする共重合体があげられる。ホモ重合体は、重合体の末端基をエステル基またはエーテル基に変換して耐熱性や耐薬品性を向上させることが一般に行なわれている。共重合体には、ホルムアルデヒド又はトリオキサンに、他のアルデヒド、環状エーテル、環状カーボネート、エポキシド、イソシアネート、ビニル化合物等との共重合体があげられる。

ポリカーボネート系重合体は、一般式



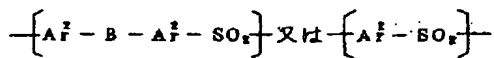
又は



(上式において、 $\text{Ar}^1$ はフェニレン基又はアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、ハロゲンもしくはニトロ基で置換されたフェニレン基を被わし、 $\text{A}$ はアルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、シクロアルキリデン基、硫黄、酸素、スルホ

ることができる。

ポリスルホン系重合体は、一般式



(上式において、 $\text{Ar}^1$ はフェニレン基を表わし、 $\text{B}$ は酸素、硫黄または芳香族ジオール残基を示す。)

の構造単位を有する熱可塑性ポリスルホンである。好ましい例としては、ポリ(エーテルスルホン)、ポリ(4,4'-ビスフェノールエーテルスルホン)があげられる。

又、ポリスルホン系重合体の改質物は、上記一般式の構造単位を有する熱可塑性ポリスルホンに前記のステレン系重合体を配合してその特性を改質したものである。

ニトリル系重合体は、50重量%以上の $\alpha$ 、 $\beta$ -オレフィン系不飽和モノニトリルを構成モノマーとして合成された熱可塑性ホモ重合体および/又は共重合体である。 $\alpha$ 、 $\beta$ -オレフィン系不飽和モノニトリルの例としてはアクリロニトリル、

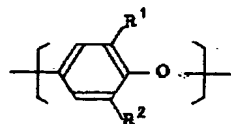
キシド基又はスルホン基を示す。)

の構造単位を有する芳香族ポリカーボネートである。好ましい例としては、ポリ-4,4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパンカーボネートがあげられる。

又、ポリカーボネート系重合体の改質物は、上記一般式の構造単位を有する芳香族ポリカーボネートにステレン系重合体を配合してその特性を改質したものである。改質に用いるステレン系重合体としては、ステレンを50重量%以上含有する重合体、例えばポリステレン、ステレン- $\alpha$ -メチルステレン共重合体、ブタジエン-ステレンブロック共重合体、耐衝撃性ゴム変性ステレン重合体、アクリロニトリル-ステレン共重合体、ステレン-メタクリル酸エステル共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン-ステレン共重合体、メタクリル酸エステル-ブタジエン-ステレン共重合体、およびこれらポリステレン系重合体類の混合物をあげ

メタアクリロニトリル、 $\alpha$ -プロモアクリロニトリルなどがあげられる。これらのモノマーは2種以上の混合物として用いてもよい。この $\alpha$ 、 $\beta$ -オレフィン系不飽和モノニトリルと共重合させるモノマーとしては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ペンテン-1、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの低級 $\alpha$ -オレフィン、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、ビニルトルエン、クロルスチレン、メチルステレンなどのビニル芳香族化合物、酢酸ビニルなどのビニルエステル化合物、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -オレフィン系不飽和カルボン酸の低級アルキルエステル、ビニルメチルエーテルなどのビニルエーテル化合物などがあげられる。

ポリフェニレンエーテル系重合体は、一般式



以下余白

(上式において、 $R^1, R^2$  は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、置換アルキル基又はハロゲンを示す。)

の構造単位を有するフェニレンエーテル重合体、又は該フェニレンエーテル重合体にスチレン系化合物をグラフト重合したポリフェニレンエーテルグラフト共重合体である。グラフト変成のために使用されるスチレン系化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、tert-ブチルスチレン、クロルスチレンなどがあげられ、これらはグラフト重合に際して二種以上共存せしめても良いし、所望に応じて他の共重合可能なビニル化合物、例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどを併用して共グラフト重合させることも可能である。好ましいフェニレンエーテル重合体としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルがあげられ、又その好適なグラフト変性体としては該重合体のスチレングラフト共重合体があげられる。

又、ポリフェニレンエーテル系重合体改質物は、

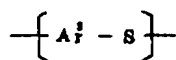
体、ポリフェニレンエーテル系重合体及びポリアリーレンスルフィド系重合体のそれぞれの改質物を構成するスチレン系重合体の好適なものとしては、ポリスチレン、耐衝撃性ゴム変性スチレン重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体、およびこれらの任意の混合物があげられる。一般に、該改質物を構成するスチレン系重合体の含有量は70重量%以下、より一般的には50重量%以下である。

なお、本発明に用いられる成分(i)の重合体群において、ポリカーボネート系重合体、ポリスルホン系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体及びポリアリーレンスルフィド系重合体は分子量5,000以上、好ましくは10,000以上のものが好適である。

次に、本発明の熱可塑性重合体組成物のもう一方の成分である変成ブロック共重合体について説明すると、成分(ii)の変性ブロック共重合体は、基体となるビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物

上記一般式の構造単位を有するフェニレンエーテル重合体或いはポリフェニレンエーテルグラフト共重合体に前記のスチレン系重合体を配合してその特性を改質したものである。

ポリアリーレンスルフィド系重合体は、一般式



(上式において、 $\text{Ar}^1$  はフェニレン基又はアルキル基もしくは置換アルキル基で置換されたフェニレン基を表わす。)

の構造単位を有するアリーレンスルフィド重合体又は共重合体である。好適な例としてはポリフェニレンスルフィド、ポリ4,4'-ジフェニレンスルフィドなどがあげられる。

又、ポリアリーレンスルフィド系重合体改質物は、上記一般式の構造単位を有するアリーレンスルフィド重合体又は共重合体に前記のスチレン系重合体を配合してその特性を改質したものである。

本発明に用いられる成分(i)の重合体群において、ポリカーボネート系重合体、ポリスルホン系重合

から成るブロック共重合体に、ジカルボン酸基またはその誘導体基を含有する分子単位が結合しているものである。

基体となる前記ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック1個以上、好ましくは2個以上と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック1個以上とを含有するものである。このブロック共重合体における、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との重量比は、一般には5/95~95/5、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは15/85~85/15の組成範囲である。上記重量比が5/95未満では、成分(i)への分散性が悪く、また重量比が95/5を越えると、耐衝撃性改良効果が劣るため好ましくない。

本発明の組成物において、基体となるブロック共重合体のビニル芳香族化合物含有量が5以上60重量%未満の範囲においては特に耐衝撃性の改良効果が大きく、一方ビニル芳香族化合物含有

量が60～95重量%の範囲においては光沢に優れるため、その要求特性に応じてビニル芳香族化合物の含有量を上記範囲内で任意に変えることができる。

上記ブロック共重合体のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックは、ブロック共重合体のハードセグメントであり、そのガラス転移点は40℃以上、好ましくは60℃以上であるこのブロックにおいて、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の重量比は60/40～100/0、好ましくは80/20～100/0の組成範囲、更に好ましくは100/0である。少量成分である共役ジエン化合物のこのブロックにおける分布は、ランダム、テーパード（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの）、一部ブロック状またはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

一方、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックは、ブロック共重合体のソフトセグメントであり、そのガラス転移点は、0℃以下、好まし

レン等のうちから1種または2種以上が選ばれ、スチレンが特に好ましい。また、共役ジエン化合物としては例えばブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等のうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエンまたはブタジエンを主体とする共役ジエン化合物の組合せが好ましく、特にブタジエンが好ましい。

ブロック共重合体の平均分子量は10,000～1,000,000、好ましくは20,000～800,000更に好ましくは30,000～500,000の範囲である。

さらに、ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。また上記ブロック共重合体は、その特性を失なわない限り有機化合物あるいは無機化合物によって若干の変性が行なわれていてもよい。

以上、述べたブロック共重合体に関する各種ポリマー構造の限定は、変性したブロック共重合体が熱可塑性重合体としての機械的特性を保持する

くは-20℃以下である。このブロックにおいて、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の重量比は、0/100～40/60、好ましくは、0/100～30/70の組成範囲である。少量成分であるビニル芳香族化合物のこのブロックにおける分布はランダム、テーパード、一部ブロック状またはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックまたは共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを2個以上含有する場合には、各ブロックは同一の構造であっても、異なる構造であってもよい。

上記ブロック共重合体において、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとの重量比は5/95～95/5、好ましくは10/90～90/10の範囲である。

上記ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-tert-ブチルスチ

上で必要である。

本発明で用いるブロック共重合体は、通常、ベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン等の不活性炭化水素溶媒中で、ブチルリチウム等の有機リチウム化合物を重合触媒として、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物をアニオン重合することによって得られ、また上記方法で得たリチウム活性末端を有するブロック共重合体を四塩化ケイ素等の多官能カップリング剤で結合することで分岐状、放射状のブロック共重合体を得られる。その他、いかなる製造方法で得られたビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体であっても前記限定の範囲内であれば使用できる。

上記ブロック共重合体は、1種だけでなく、ポリマー構造、たとえばスチレン含有量、分子量、ブロックの数などの異なる2種以上のブロック共重合体を組合せることも可能である。

本発明において上記のブロック共重合体に、ジカルボン酸基またはその誘導体を含有する分子単位が結合している変性ブロック共重合体として好

過なもの、基体となるブロック共重合体の共役ジエン部分に不飽和ジカルボン酸又はその誘導体を付加させて得られた重合体である。変性ブロック共重合体に含まれるジカルボン酸基又はその誘導体基を含有する分子単位は、基体となるブロック共重合体100重量部あたり、0.05~20重量部、好ましくは0.05~10重量部、更に好ましくは0.1~2重量部である。ジカルボン酸基又はその誘導体基を含有する分子単位が0.05重量部未満では、未変性ブロック共重合体に比して改良効果がほとんど認められず、20重量部をこえても、それ以下の場合に比してその改良効果が顕著でない。上記、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体の例としてはマレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、イタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ〔2,2,1〕-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸などや、これらジカルボン酸の酸無水物、エステル、アミド、イミドなどがある。不飽和ジカルボン酸の誘導体は、誘導体のままブロック共重合体に付加させてもよく、また不飽和ジカ

ラジカル開始剤の不存在下不飽和ジカルボン酸又はその誘導体を反応させる方法があげられる(更に詳しくは特願昭53-99102号明細書参照)。

本発明の熱可塑性重合体組成物は、成分(i)100重量部に対して成分(ii)1重量部以上、100重量部未満、好ましくは3~70重量部から成る。成分(i)100重量部に対する成分(ii)の割合が1重量部未満の場合には、耐衝撃性、塗装性の改良効果が発揮されず、又100重量部以上の場合には組成物の剛性が低下するため好ましくない。

本発明において、前記の変性ブロック共重合体はイオン性架橋物として熱可塑性重合体組成物中に混在させることもできる。

このイオン性架橋物は、前記の変性ブロック共重合体を1価、2価および3価の金属イオンのうちのいずれか1種又は2種以上の混合物でイオン性結合によって架橋させたもので、変性ブロック共重合体に1価、2価および3価の金属の化合物のうちのいずれか1種又は2種以上の混合物を架橋剤化合物として反応させることによって得られ

ルボン酸をブロック共重合体に付加させた後、かかるべき反応により対応する誘導体に変換してもよく、かかる反応は、成分(i)と混合して組成物にした後に、実施することとも可能である。不飽和ジカルボン酸またはその誘導体の好適なものとしては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその誘導体、具体的にはマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸があげられる。

本発明の上記変性ブロック共重合体は、前記ブロック共重合体に、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を溶融状態または溶液状態において、ラジカル開始剤を使用あるいは使用せずして、付加反応させることにより得られる。これら変性ブロック共重合体の製造方法に関しては、本発明では特に限定しないが、得られた変性ブロック共重合体にゲル等の好ましくない成分が含まれていたり、その流動性が低下して加工性が悪くなるような製造方法は避けるべきである。特に好適な製造方法としては、溶媒を使用せず基体となる前記ブロック共重合体を押出機等により溶融させた状態で、

る。

上記イオン性架橋物において、変性ブロック共重合体のジカルボン酸基またはその誘導体基は、架橋剤化合物を添加することによって、イオン化する。そして架橋剤化合物の添加量によってイオン化量を調節することができ、その量は例えば赤外分光光度計により測定される。

架橋剤化合物の添加量は、変性ブロック共重合体に含有されるジカルボン酸基またはその誘導体基の一部ないし全量がイオン化する量に加えられ、上記イオン化反応は、ほぼ定量的に進行するが、所望のイオン化量を得るためには理論量より過剰の架橋剤が必要な場合もある。イオン性架橋物を効果的に得るためには、上記金属化合物と変性ブロック共重合体に含有されるジカルボン酸基又はその誘導体基とのモル比が0.1~3.0であることが好ましい。

変性ブロック共重合体に添加することによってイオン性架橋物を得るために使用する架橋剤化合物としては、周期律表第Ⅰ族、第Ⅱ族、第Ⅲ族の



金属化合物のうちのいずれか1種又は2種以上の混合物が好ましく、具体的にはナトリウム化合物、カリウム化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、亜鉛化合物、アルミニウム化合物があげられる。これらの金属化合物の好適なものは、水酸化物、アルコラート、カルボン酸塩である。

変性ブロック共重合体のイオン性架橋物を得る具体的な方法としては、溶融状態の変性ブロック共重合体に架橋剤化合物を添加する方法や、変性ブロック共重合体を適当な溶媒に溶解させ、この溶液に架橋剤化合物を添加して架橋反応をおこさせる方法、さらには変性ブロック共重合体をラテックスとしこれに架橋剤を加える方法などが挙げられ、いずれも本発明において使用できるイオン性架橋物を得る方法として使用できる。

また、本発明においては成分(i)の熱可塑性重合体と成分(ii)の変性ブロック共重合から成る混合物を溶融させた状態で、又は適当な溶媒に溶解させた状態で架橋剤化合物を添加して架橋反応をおこさせ、イオン性架橋物を形成させる方法も採用で

きる。

本発明で使用される変性ブロック共重合体のイオン性架橋物は熱可塑性であり、高温において加工可能であると共に、イオン性架橋は可逆的な架橋である。これらの特徴は、通常に用いられるイオン性架橋、パーオキサイド架橋あるいは放射線架橋などの不可逆的な架橋によって得られたビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の架橋物と、本発明で用いる変性ブロック共重合体のイオン性架橋物とが本質的に異なる点である。

本発明の熱可塑性重合体組成物には、必要に応じて、熱可塑性ポリアミド、熱可塑性ポリエステルなどを成分(i)100重量部に対して100重量部以下の量で配合してその特性を改変することができる。かかる樹脂を配合した時にも全体が密接に一体化された組成物が得られるのは、前述した様に、成分(ii)のバイダーとしての効果が充分發揮されているためと考えられる。熱可塑性ポリアミドとしては、ナイロン6,6-6,7,6-10,6-12,

11,12等が、又熱可塑性ポリエステルとしてはエチレングリコールテレフタレート系或いは、ブタンジオールテレフタレート系ポリエステル等公知のものが使用でき、分子量としては5,000以上、好ましくは10,000以上のものが好適である。

また、本発明の熱可塑性重合体組成物には、シリカ、カーボンブラック、クレイ、ガラス繊維、有機繊維、炭酸カルシウムなどの補強剤や充てん剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、滑剤、難燃剤やその他の添加剤を加えることが可能である。

特に、ガラス繊維を本発明の熱可塑性重合体組成物100重量部に対して150重量部以下、好ましくは10~100重量部配合した組成物は、剛性、耐熱性、機械的強度が向上し、優れた成形品用素材を提供する。ガラス繊維としては、通常樹脂混合用に使用されている直径2~20μ、長さ50~20,000μのものを用いられる。

本発明の熱可塑性重合体組成物は、その各成分の組成比に応じて通常の高分子物質の混合に用い

られる各種混合装置、例えば一軸または多軸のスクリー型押出機、ミキシングロール、パンパリーミキサー、ニーダー等を用いることによって調整することができ、溶融状態において混合することが好ましい。また、本発明の組成物は、各成分の溶液を混合した後、溶剤を加熱除去する方法等により得ることもできる。

本発明の樹脂組成物は、従来公知の任意の成形加工方法、例えば、押出成形、射出成形、中空成形、回転成形などによってシート、発泡体、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成形品、回転成形品等極めて多種多様にわたる実用上有用な製品に容易に成形加工でき、自動車部品、電気部品、機械部品等に利用できる。

この様にして得た本発明の熱可塑性重合体組成物を素材とする成形品は、必要に応じて塗装やメッキを施すことができる。

塗装する場合、塗料としてはアクリル又はビニル変性アクリル樹脂系塗料、アルキド樹脂系塗料、ポリウレタン樹脂系塗料、エポキシ樹脂系塗料、

フェノール樹脂系塗料、メラミン樹脂系塗料、ユリア樹脂系塗料等公知のいずれの塗料も使用できる。

またメッキ処理により金属的な感触をだす場合、特に、変性ブロック共重合体のイオン架橋物を用いた本発明の熱可塑性重合体組成物は、

成分(ii)が極めて異形な状態で成分(i)中に分散するため、化学エッチングしてメッキをした場合アンカー効果が大きくメッキの密着強度の大きいメッキ成形品が得られる。メッキ方法としては、化学メッキや電気メッキ等従来公知のいずれの方法でも実施できる。

以下、本発明を更に詳細に説明するため実施例を示すが、本発明の内容をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

#### 参考例

##### 〔変性ブロック共重合体の調製〕

$B_1-S_1-B_2-S_2$  の構造からなるテーパードスチレン-ブタジエンブロック共重合体である試料 $\alpha$ を用いて、以下に示す方法により無水マレイ

ン酸不溶分が0.05重量%、ナトリウムメテラートによる滴定で測定した無水マレイン酸の付加量がブロック共重合体100重量部あたり0.7重量部であった。

##### 実施例1～10及び比較例1～6

熱可塑性重合体100重量部に対して、参考例で調整した変性ブロック共重合体(試料A)10重量部又は比較例として未変性のブロック共重合体(試料 $\alpha$ )10重量部、安定剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを1重量部及びトリスノニルフェニルフォスファイトを1重量部とをヘンシェルミキサーにて充分混合した後、40mm押出機で通常の方法によりペレット化した。得られたペレットを射出成形して120×120×3mmの平板を作成した。

この平板をメチルアルコールで脱脂した後、市販のアクリル樹脂系塗料をスプレー塗装し自然乾燥した。なお、熱可塑性重合体としてポリオキシメチレン及びニトリル樹脂を用いた組成物の平板の場合は、メチルアルコールで脱脂する代わりに、

ン酸がグラフトした変性ブロック共重合体(試料A)を調製した(但し、 $B_n$ はブタジエンを主体とする重合体ブロックを示し、 $S_n$ はスチレンを主体とする重合体ブロックを示す。また整数 $n$ は分子鎖に沿った順序を表わす)。

なお、試料 $\alpha$ は、ヘキサン溶液中において $n$ -ブチルリチウムを重合触媒として得られたものであり、スチレン含有量40重量%、ブロックスチレン含有量33重量%を有していた。

次に100重量部の試料 $\alpha$ に対し、1.5重量部の無水マレイン酸、ゲル化防止剤として0.3重量部のBHT(ブチルヒドロキシトルエン)と0.2重量部のフェノチアジンを添加し、これらをミキサーを用いて均一に混合した。

この混合物を窒素雰囲気下で40mm押出機(単軸、フルフライト型スクリー、 $L/D=24$ )に供給し、シリンダー温度190～210℃で、変性反応を行なった。得られたポリマーは、未反応の無水マレイン酸を減圧乾燥により除去した。変性ブロック共重合体(試料A)の分析結果は、ト

塩酸溶液に30秒浸漬後水でスプレー洗浄した。

塗装された平板の塗膜付着性試験結果を第1表に示したが、本発明の組成物は塗膜の付着性が極めてよいことが分かる。

以下余白

第 1 表

|                    | 実 施 例            |    |    |    |     |     |    |    |      |    | 比 較 例             |    |    |     |     |   |
|--------------------|------------------|----|----|----|-----|-----|----|----|------|----|-------------------|----|----|-----|-----|---|
|                    | 1                | 2  | 3  | 4  | 5   | 6   | 7  | 8  | 9    | 10 | 1                 | 2  | 3  | 4   | 5   | 6 |
| ブロック共重合体の種類        | 実性ブロック共重合体 (試料A) |    |    |    |     |     |    |    |      |    | 未変性ブロック共重合体 (試料B) |    |    |     |     |   |
| (注1) 熱可塑性重合体の種類    | PO               | PC | PS | NR | PPE | PPS | PC | PS | PPET | PO | PC                | PS | NR | PPE | PPS |   |
| (注2) 重合体の組成の割合 (%) | ○                | ○  | ○  | ○  | ○   | ○   | ○  | ○  | ○    | ○  | ○                 | ○  | ○  | ○   | ○   | ○ |
| (注3) 重合体の付着性       | ○                | ○  | ○  | ○  | ○   | ○   | ○  | ○  | ○    | ○  | ○                 | ○  | ○  | ○   | ○   | ○ |

(注1) 使用した熱可塑性重合体は第2表参照。

(注2) 熱可塑性重合体としてPCとPET (配合重量比2:1) との低重合物を使用した。

(注3) PSとPA (配合重量比2:1)

(注4) POとTPET (配合重量比4:1)

(注5) 平面上の塗膜面に1mm間隔で縦、横1mmの切溝をナイフで入れて100個のチープを作り、セロハンテープをはりつけ、テープを垂直方向に引きはがした時ののがれた塗膜の目数で付着性を評価した。

○: はがれた塗膜の目数 1.0枚以下

○: 11~20枚

△: 21~40枚

X: 41枚以上

第 2 表 本発明実施例で使用した熱可塑性重合体

| 略 号  | 熱可塑性重合体名                | 製造会社             | 商 品 名                                     |
|------|-------------------------|------------------|---|
| PO   | ポリオキシメチレン               | MI (210C, 2J 89) | 約10g/10分のポリオキシメチレンアセートを使用した。              |
| PC   | ポリカーボネート                | 帝人化成             | マンタイト L-1225                              |
| PS   | ポリスチレン                  | ICI              | ポリエーテルスチレン 200P                           |
| NR   | ニトリル樹脂                  | MI (190C, 125W)  | 約1g/10分のアクリロニトリル/スチレン (-90/10) 共重合体を使用した。 |
| PPE  | ポリフェニレンエーテル             | クネテック/エレクトリック    | ノリル 701                                   |
| QPPE | スチレン/グRAFT化ポリフェニレンエーテル  | 旭チク              | サイロン 500 H                                |
| PPS  | ポリフェニレンスルフィド            | フィリップスベトロリアム     | ライトン R-6                                  |
| PBT  | ポリブチレンテレフタレート           | 東レ               | PBT 1041                                  |
| TPET | 熱可塑性ポリエーテル              | 東洋紡織             | ペルブレン P 150 B                             |
| PA   | ポリアミド                   | 東レ               | アミラン CM-1017                              |
| ABS  | アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 | 旭チク              | スタイラック 181                                |
| RIPS | 耐衝撃性ポリメタクリレート           | 旭チク              | スタイロン 492                                 |

## 実施例 11, 12 及び比較例 7, 8

S<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>の構造からなるテーパードスチレン-ブタジエンブロック共重合体である試料b (スチレン含有量80重量部、ブロックスチレン含有量70重量部)を用いて、参考例と同様の方法により無水マレイン酸がグラフトした変性ブロック共重合体 (試料B) を得た (無水マレイン酸の付加量はブロック共重合体100重量部あたり0.5重量部であった)。

PO又はNR100重量部に対して、変性ブロック共重合体 (試料B) を25重量部又は比較例として未変性のブロック共重合体 (試料b) を25重量部、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを0.5重量部及びトリメチルフェニルフォスファイトを0.5重量部とをヘンシェルミキサーにて混合した後、押出機でペレット化した。得られたペレットを射出成形して平板を作成し、そのゲート衝撃強度を測定した。結果を第3表に示したが、本発明の組成物は比較例の組成物より耐衝撃性に優れ、全体が緊密な組成物になっていることが確認された。

第 3 表

|                 | 実 施 例            |     | 比 較 例             |    |
|-----------------|------------------|-----|-------------------|----|
|                 | 11               | 12  | 7                 | 8  |
| ブロック共重合体の種類     | 変性ブロック共重合体 (試料B) |     | 未変性ブロック共重合体 (試料b) |    |
| 熱可塑性重合体の種類      | PO               | NR  | PO                | NR |
| ゲート衝撃強度 (kg・cm) | 220              | 150 | 外面割れが激しく物性測定できず   |    |

(注1) 平板を固定して1mmの高さから種々の重さの錘を落下させ、平板の50mmを破壊するに要するエネルギーを求めた。

熱可塑性重合体として第4表に示したものを用いた他は実施例11及び12と同様の方法で本発明の組成物及び比較例の組成物のペレットをそれぞれ得た。このペレットを射出成形して試験片を作成し、耐衝撃強度及び表面光沢を測定した。

結果を第4表に示した。第4表にはブロック共重合体として変性ブロック共重合体(試料B)のイオン性架橋物を配合した組成物の試験片の光沢も示したが、イオン性架橋物とすることで光沢が更に改良されることは全く予期せぬ事実であった。

なお、この実験で用いた変性ブロック共重合体のイオン性架橋物は次の様にして作成した。試料Bをトルエンに溶解して20重量%溶液とし、この溶液に架橋剤としてナトリウムメタレートを試料A100重量部あたり0.6重量部、トルエン-メタノール混合溶液として加え、室温で反応させることによってイオン架橋を行ない、溶液を除去して試料Bのイオン性架橋物を得た。かかる処理により試料B中の酸無水物基がイオン化していることは、赤外線スペクトルによって確認した。

第4表

|                               | 実施例             |      |      |     |  | 比較例               |     |      |     |  |
|-------------------------------|-----------------|------|------|-----|--|-------------------|-----|------|-----|--|
|                               | 13              | 14   | 15   | 16  |  | 9                 | 10  | 11   | 12  |  |
|                               | 変性ブロック共重合体(試料B) |      |      |     |  | 未変性のブロック共重合体(試料A) |     |      |     |  |
| ブロック共重合体の種類                   | 変性ブロック共重合体(試料B) |      |      |     |  | 未変性のブロック共重合体(試料A) |     |      |     |  |
| 熱可塑性重合体の種類                    | PC              | PS   | GPPE | PPS |  | PC                | PS  | GPPE | PPS |  |
| アイソプロパノールに対する全組成物に対する配合量(wt%) | 31.3            | 8.2  | 26.5 | 3.0 |  | 26.6              | 5.7 | 22.3 | 2.3 |  |
| 第一成分                          | (H2)            | (H3) | (H4) |     |  |                   |     |      |     |  |
| 第二成分                          |                 |      |      |     |  |                   |     |      |     |  |
| アイソプロパノールに対する全組成物に対する配合量(wt%) | 71              | 63   | 73   | 64  |  | 66                | 58  | 69   | 60  |  |
| 耐衝撃強度(ノック付, kg/cm)            | 76              | 69   | 78   | 71  |  |                   |     |      |     |  |
| 光沢(%)                         |                 |      |      |     |  |                   |     |      |     |  |

(注1) JIS-K6871に従って測定した。

(注2) JIS-Z8741に従って測定した。

(注3) ブロック共重合体(試料B)及び試料A(比較例)の場合の測定値。

(注4) 試料Bのイオン性架橋物の場合の測定値。

実施例 17 ~ 20

(S<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>)-S<sub>1</sub>の構造からなるラジアル型のステレン-アタジエンブロック共重合体(ステレン含有量30重量%、ブロックステレン含有量30重量%)を用いて、参考例と同様の方法により無水マレイン酸がグラフトした変性ブロック共重合体(試料C)を得た(無水マレイン酸の付加量はブロック共重合体100重量部あたり1.5重量部であった)。

次に、第5表に示した処法に従い熱可塑性重合体と変性ブロック共重合体(試料C)を前記と同様にペレット化した。このペレットを射出成形して試験片を作成し、耐衝撃強度を測定した。

結果を第5表に示したが、本発明は極めて耐衝撃性に優れた組成物を提供することが分かる。

以下余白

第5表

|                               | 実施例             |      |        |      |      |
|-------------------------------|-----------------|------|--------|------|------|
|                               | 17              | 18   | 19     | 20   |      |
|                               | 変性ブロック共重合体(試料C) |      |        |      |      |
| ブロック共重合体の種類                   | 変性ブロック共重合体(試料C) |      |        |      |      |
| 全組成物に対する配合量(wt%)              | 10              | 20   | 20     | 20   | 10   |
| 第一成分                          | PC              | PS   | GPPE   | PPS  | PPS  |
| 第二成分                          |                 |      |        |      |      |
| アイソプロパノールに対する全組成物に対する配合量(wt%) | 70              | 60   | 65     | 70   | 70   |
| 第一成分                          | ABS             | HIPS | ポリスチレン | HIPS | HIPS |
| 第二成分                          |                 |      |        |      |      |
| アイソプロパノールに対する全組成物に対する配合量(wt%) | 20              | 20   | 15     | 20   | 20   |
| 耐衝撃強度(ノック付, kg/cm)            | 45.3            | 18.5 | 34.1   | 15.7 | 15.7 |

## 実施例 21 および 22

第 6 表に示した処法に従いガラス繊維を含有する本発明の熱可塑性重合体と変性ブロック共重合体との組成物をペレット化した。このペレットを射出成形して試験片を作成し、衝撃強度を測定した。結果を第 6 表に示した。

第 6 表

|   | 実 施 例        |              |
|---|--------------|--------------|
|   | 21           | 22           |
| 変性ブロック共重合体の種類<br>(全組成物に対する配合量)<br>wt%                     | 試料 B<br>(20) | 試料 A<br>(10) |
| 熱可塑性重合体の種類<br>(全組成物に対する配合量)<br>wt%                        | PS<br>(40)   | PPE<br>(70)  |
| ガラス繊維 (注1)<br>(全組成物に対する配合量)<br>wt%                        | 40           | 20           |
| アイゾット衝撃強度<br>(ノッチ付, $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ ) | 9.1          | 21.5         |

(注1) 日東紡績社製・商品名 CS 69A-401 を使用した。